

고무化學의 發展歷史

許 東 爽 · 金 鍾 売*

1. 서 론

인간이 構造物에 利用할 수 있는 自然物質 中에서 천연고무(NR)는 아주 특이한 것 중의 하나로 NR의 伸縮性에 대한 궁금증을 풀어보고 싶은 심정을 동요시켰다. Columbus와 동료 탐험가에 의하여 東半球에 소개된 이래로 有名人土들이 伸縮性을 지닌 이 物質을 연구하기 시작하면서 “Rubber”라고 命名한 Priestley, 實驗式을 결정한 Faraday, 나중에 이스라엘의 초대 대통령이 된 Weisman과 노벨화학상을 수상한 Staudinger, Flory, Ziegler와 Natta 등에 의하여 연구되었으며 同時代의 “鍊金術”研究보다도 “고무의 魔術性”에 대해 더 많이 연구되었다.

내림공정(mastication)은 1820년에 Hancock에 의하여 우연히 발견되었고 1940년 후반에는 기계적 작용으로 化學結合이 끓어진다는 것이 증명되었고 이 發見으로 機械的化學(mechano chemistry, 기계적 조작 중의 화학변화를 연구하는 과학)이라는 과학의 한 분야를 확립 시켰다. 내림공정으로 可塑性을 再生시키는 것과 같이 고무가 온도에 耐性이고 不溶性을 갖게 하는 加黃方法이 工程理論도 없이 발견되었다. 다시 말하면 19世紀初 Goodyear가 가열한 고무를 끓는 黃溶液에 넣는 방법(加黃方法)은 Shakespear의 Macbeth에 나오는 여자마법사의 양조기술 보다 더 특이한 것 같다. 약 150년이 지난 오늘에도

黃은 역시 加黃劑의 帝王으로 君臨하고 있다.

천연고무의 원료는 수백종의 식물에서도 발견되는 우유같은 樹液이면서도 한층 경이적인 성질은 樹液(latex)이 응고되고 건조되면 고무의 성질 뿐만 아니라 結晶性도 가지는 것이다. 오늘날 많은 합성고무가 出現되었지만 自然產인 NR이 아직도 세계 고무공업 무대에서 실질적인 주역을 담당하고 있는 것은 다른 많은 自然物質이 합成物質의挑戰을 받는 것과는 매우 다르다고 하겠다.

생각컨데 고무성질은 고무 속에 있는 固有不變의 성질 때문이라고 생각될지도 모르고 또 NR로 만들어진 수 많은 제품은 각각 성질이 매우 다르다는 점이다. 예로 타이어, 풍선, 예보나이트, 연필지우개, 보온병용 팩킹 등에 대해 생각해보면 고무 본래의 성질보다 配合方法에 따라 특성이 달라지는 것을 인정하게 된다. 따라서 실제로 원료고무의 종류를 바꾸는 것 보다 원료고무에 첨가하는 배합약품의 선택에 따라 더 큰 변화가 가능하다는 것이 論議될 수 있을 것이다.

2. 初創期의 發展

Seville의 Andalucian市에 있는 “Indies 문서보관국”에 소장된 38,000여 문서중에 고무에 관한 첫 번째의 기록이 비치되어 있다. 가장 오랜 참고문헌으로 1530년 d'Anghiera's의 “De orbe

* 國立工業試驗院 高分子化學科

nuovo decades”와 Valdes의 “La historia nautraly general delas Indies”(1535~37) 가 Seville에서 출간되었지만 그 문헌의 근원으로 보아 그 이전의 學術研究도 있었을 것이다.

17세기에 이르러 스페인의 몇몇 年代 기록자는 아메리카의 인디언과 멕시코의 스페인 이주자들이 사용한 조끼(Cape)에 물이 스며들지 않도록 latex를 사용한例와 같이 고무를 응용한 종류를 기록하고 있지만 그 당시 유럽에서는 무관심하였다. 그 후 1736~43년에 Charles Marie de la Condamine이 남아메리카 여행에서 그 물질을 再發見 하므로서 유럽에 알려지게 되었고 Condamine이 프랑스로 귀국함으로서 大西洋을 건너 첫번째의 고무 견본이 되었음은 사실일 것이다. 고무가 소개되자 유럽 사람들, 특히 프랑스의 Fresneau, Herrissent, Macquer 등은 첫번째의 고무 견본에 진실로 흥미를 일으켰다. 그들은 turpentine과 같은 고무용 溶劑를 발견하는 약간의 성공은 성취시켰지만 그 물질을 다루는 그들의 능력은 극히 한정적이었다.

1820년에 Scotsman Macintosh는 고무의 용해 과정을 재발견하였고 그 고무용액을 천과 천 사이에 바르면 布相互間의 결합이 일어나고 물이나 공기가 투과되지 않는 것으로서 初創期의 제품보다는 粘着性도 없는 결과를 얻었다. 그래서 Mackintosh라는 이름자가 言語轉換에 까지 이르러 mackintosh라는 말은 雨衣와 같은 防水제품의 종류를 뜻하게 되었다.

고무용액의 화학반응 등이 거의 고려되지 않고 있을 때 Mackintosh의 동료 Thomas Hancock는 내림공정(mastication)을 발달시켰다. Hancock는 고무 조각이 반복절단되거나 반죽되면 원래의 고무조각보다 弹性은 적어지고粘度는 커져서 流動性이 생긴다는 것을 발견하였고 지금도 내림공정으로 高分子量의 고무分子가 低分子量으로 사슬의 절단이 일어나는 것을 알 수 있다. Hancock는 分子切斷으로 원래의 弹性보다 더 크게 되지는 않을지라도 이 내림공정이 고무를 加工하는데는 용이하다고 인정하였다.

未加工고무나 내림된 고무는 어느 것이나 만족스럽지는 못하지만 최종용도에 맞도록 만드는

방법(加黃)으로 즉 美國人 Charles goodyear는 1839년에 고무에 黃, 鉛白을 혼합하여 가열하면 훨씬 더 우수한 성질의 제품이 나온다는 것을 發見 하였는데 이는 의심할 바 없이 고무 역사상 가장 귀중한 획기적인 일이였다. 이 工程(加黃)은 Hancock에 의해 體系的으로 開發된 것으로 더운 날씨에 끈적거리지 않고 추울 때 딱딱해지지 않고 또한 보통 용제에 잘 녹지 않는 성질의 弹性體를 공급하였다. Hancock의 친구 Brockden은 이 공정을 Vulcanization(加黃)이라 命名하였고 지금도 고무기술자나 화학자들이 사용하고 있다. 오늘날 이 가황공정은 polymer chain이 網目狀으로 架橋結合되는 것으로 알고 있다. 오늘날 理想的인 架橋結合劑(加黃劑)의 필요성과 그 반응 메커니즘에 관하여 알고 있지만 黃은 아직도 고무공업에서 지배적인 加黃劑로 존재하고 있다.

1826년 Faraday는 NR의 C₅H₈의 實驗式으로 된 탄화수소임을 발견하였고 보다 중요한 천연고무의 구조는 19세기 말경에 예시 되었으며 1930년 경에는 대체로 究明되었다.

3. 合成高무의 發展

NR의 構造式이 究明되기 훨씬 전에 合成고무가 出現된 것이다.

1860년 Greville Williams는 NR을 蒸留하여 가장 낮은 分留物(37~38°C)을 얻고 isoprene이라고 하였고 이 isoprene이 大氣中에 노출되면 白色 스폰지 모양의 弹性體가 된다고 기술하였다. 생각컨데 出發物質인 isoprene이 NR에서 얻어진 것이라 하더라도 이것은 첫번째의 人造고무 즉 合成고무라고 할 수 있다.

1879년 F. G. Bouchardat는 isoprene(Williams 실험에서 NR로 부터 얻은 것임)으로 自然產 고무와 아주 유사한 성질의 고무를 合成하였다.

1884년 W. A. Tilden은 turpentine에서 isoprene을 제조하여 Bouchardat의 유사 方法으로 고무상 물질로 변환시켰다. 결국 NR이 아닌 다른 원료로 고무가 合成되었지만 그 生成物은 천연고무와는 다른점이 많다는 것은 중요한 사실이

다.

같은 시기에 isoprene이 아닌 共役二重結合物質이 彈性體로 변화된다는 것을 인식하기 시작했고 1881년 Von Hofmann이 이 1, 3-pentadiene으로 고무를 합성했고 1892년에는 Couturier가 2, 3-dimethyl-1, 3-butadiene을 합성하였다. 20세기초 NR의 수요가 10여년 동안이나 계속 증가되었고 그 값도 껑충 뛰었다. 이러한 결과로 독일 Bayer Co. 와 런던의 Strange 및 Graham씨가 工業的合成고무 제조법을 개발하고자 연구팀을 창설했다. 1910년에 위 2팀은 각각 isoprene 이 금속나트륨으로 중합이 개시된다는 점을 발견하였고 工業的製法도 考案되었지만 當時 NR이 農場재배로 가격이 폭락하였으므로 英國에서 연구가 중단되었고 독일에서도 사실상 중단상태에 이르렀다.

1차 세계대전이 일어나자 NR의 공급이 어렵게 된 독일에서는 다시 새로운 연구노력이 시작됐다. Isoprene은 高價였으며 熱重合으로 아주 質 좋은 고무가 合成되었지만 收率이 좋지 않았고, 나트륨촉매 重合法은 더 높은 收率을 얻을 수 있지만 品質이 좋지 않았다. 그 당시 butadiene도 物量 확보의 난점과 高價로 인하여 di-methyl butadiene을 單位體로 하여 1917년에 첫번째의 工業的合成고무를 제조하기 시작했다. 즉 Methyl Rubber W는 약 70°C에서 5개월 이상 热重合시켜야 했고, Methyl Rubber H는 딱딱해서 battery case나 기타 ebonite로 사용하기에는 적당한 것으로 30~35°C의 낮은 온도에서 3~4개월이 소요되는 제법이였다. 戰爭中에는 2350ton의 Methyl Rubber가 생산되었지만 그것은 NR보다 훨씬 低品質이라 終戰되면서 생산도 중단되었다.

그 다음 몇년간은 미미한 연구였고 1926년경에 2 가지 큰일이 있었다. 첫째는 Staudinger가 고무分子의 긴사슬에 의한 특성을 정립하였고 둘째는 고무의 값이 다시 올랐다는 점이다. 旧名이 Bayer Co.인 I. G. Farben Co.에서는 수용성 에멀젼 중의 monomer가 1%의 벤조일페록사이드의 첨가로 중합효과가 있음을 밝혔고 같은 시기에 또 하나의 진보는 butadiene의 Na촉매 중합

으로 2차 세계대전 말까지 계속 생산된 Buna고무(이 명칭은 butadiene과 sodium에서 유래됨)가 출현하였다.

페록사이드로 개시되는 에멀젼 중합(polybutadiene)은 1929년의 butadiene과 styrene의 共重合 및 1930년의 butadiene과 acrylonitrile과의 共重合에서 예상 이외의 성질이 있음을 발견하였다. Buna S (butadiene-styrene 고무, SBR)는 일반적인 목적을 가능하게 한 고무이지만 이 시기에 NR와는 경쟁할 수가 없었다.

이에 반하여 NR에서는 볼 수 없는 耐油性을 지닌 Buna N (butadiene-acrylonitrile 고무, NBR)의 工業的生產은 1935년에 시작되었다. 또 butadiene-styrene 고무는 1937년까지 工業的生產은 이루되지 못했고 현재 세계에서 가장 많이 사용하는 SBR이 되기까지는 많은 일들이 일어났었다.

Butadiene에 기초로 한 共重合體는 독일에서 발달되었고 흥미있는 발전은 미국에서 시작되었다. 1920~24년에 J. C. Patrick와 M. Nookin은 ethylene dichloride가 나트륨黃化物과의 축합반응으로 고무가生成되는 반응을 이룩했다. 이 고무는 흥미로운 두 가지 性質이 있다. 첫째는 耐油性이 매우 좋고 둘째는 isoprene, dimethyl butadiene, butadiene 등의 重合體에서 존재하는 탄소-탄소의 二重結合이 없다는 점이다. 工業的生產은 1929년에 시작되었으며 약간 改質된 것이 오늘날의 Polysulfide 고무로 제조 역사가 가장 오래된 고무라는 것이 증명된다.

얼마후에는 아직도 세계에서 가장 중요한 특수용고무로 인정받는 Chloroprene고무가 DuPont社에서 생산됐다. 이것은 Niewland가 1906년에 시작된 acetylene화학연구와 1920년대 중반 아세틸렌으로부터 비닐아세틸렌을 제조하는 공정개발이 근원이 되었다. 비닐아세틸렌에 염화수소를 附加시킨 2-chloro-1, 3-butadiene (클로로로프렌)의 중합체는 耐熱性, 耐油性, 耐오존性이 좋다. 처음에는 "Duprene"으로 市販하다가 이어 "Neoprene"으로 바꿨다. 지금은 이와 유사한 고무가 프랑스, 독일, 일본, 소련에서 각기 다른 방법으로 제조 판매되고 있다.

이와 비슷한 시기에 미국 화학자들은 신뢰할 수 있는 또 다른 彈性體인 **Butyl Rubber**를 만들었다. 1930년 New Jersey州의 Standard Oil Co.는 독일의 I. G. Farben Co. 와 석유 화학제품의 생산과 그 공정을 서로 돋기로 협정하고 I. G. Farben Co.는 미국 회사에 isobutylene은 약 -75 °C에서 삼불화붕소와 같은 強 Lewis酸의 촉매로 高分子量의 중합체가 중합된다는 것을 발표하였다. Standard Oil Co.의 경영자측은 처음에는 주로 燃料 添加劑로서의 사용에 흥미를 가졌지만 R. M. Thomas와 W. J. Spark 두 化學者가 入社하여 그 원료의 특이한 彈性的性質에 호기심을 갖자 미국 회사에서 활기 뛰게된 이 연구는 共重合體에는 isoprene이 소량 함유되어 있음을 알아내고 鮑和炭化水素 重合體에 얼마의 二重結合이 존재한다면 전통적인 가황방법으로도 다소의 가교결합이 일어난다는 것을 알게되자 1942년에 Butyl rubber가 工業的生產이 시작되었다.

4. Hot rubber와 Cold rubber

I. G. Farben-Standard Oil間의 협정은 더 큰 중요성을 갖게 되었다. 왜냐하면 미국 회사가 과산화물로開始되는 에멀젼 중합법으로 butadiene과 styrene의 共重合體인 Buna S에 대한 상세한 기술이 있었기 때문이다. 2차 세계대전은 1939년에 시작되었고 1942년에는 일본이 말레이반도以南을 점령하였고 독일은 東印度를 점령하였다. 그리하여 영국과 미국에 대한 NR의 공급이 급격히 줄어들자 미국과 카나다가 政府主導로 1942~1944년에 Buna S工程에 기초를 둔 年產出庫量 百萬톤에 總 87개의 工場이 세워졌다. 2차 세계대전 중에도 이 오란한 계획은 그대로 수행되었다. GR-S로 알려진 이 고무는 그 前에 생산되었던 Methyl Rubber와 비슷하면서 NR보다는 일반적으로 열등하며, 終戰과 함께 갑자기 그 값이 떨어졌다.

1차 세계대전 이후에는 정치 및 경제적 어려움과 기술발달로 凡用合成고무의 생산이 촉진되었다. 共產主義와 非共產主義間의 소위 冷戰의 긴장 상태는 한국전쟁을 유발시켰고 또 고무와 같

은 중요상품의 공급은 地理的으로 좁은 영역에만 의존할 수 없다는 것을 상기시켰다. 이와 거의 같은 시기에 低温重合工程의 발달로 인하여 보다 높은 중합온도로 생산되던 "Hot rubber"보다 品質 좋은 제품이 "Cold rubber"로 얻어졌다. 위의 두가지 요인은 1950년대 중반에 再設計된 SBR인 GR-S의 사용량을 크게 회복시켰다. 이렇게 SBR의 진보적인 改良으로 인하여 NR소비량을 늘어나면서 세계에서 가장 중요한 고무가 되었다.

5. 立體特異性 고무와 특수고무

1930년 초에서 1950년대 중반까지 매우 새로운 고무로 특수목적에 사용되는 불소고무와 아크릴고무가 탄생하였다.

1912년 BASF의 Hans Labhardt가 취득한 독일 특허 No. 255786은 부타디엔과 그 동족체가 알칼리金屬알킬數의 촉매로 중합된다는 것이 제의되었고 Labhardt의 특허에 능숙한 Ziegler와共同研究者は 1920년대 말에 연구가 시작되어 1950년대 중반에 立體特異性 촉매계를 발전시켰으며 Ziegler뿐만 아니라 Natta와 다른 사람들에 의해서도 이 촉매계가 발전되어 과거의 合成고무 (polyisoprene) 보다 분자구조의 조정이 훨씬 용이하여 고무의 새로운 시대를 열었다. 이것이 지금의 합성 "천연고무"를 만든 원인이 된다.

重合時에 촉매의 立體的 特異作用으로 Stereo 고무라고 부르는 polyisoprene, polybutadiene, ethylene-propylene고무는 NR나 SBR의 용도에는 아직挑戰하지는 못하지만 그것들은 중요하면서도 成功의 고무가 되어 왔다.

지금까지 요약한 고무들은 현행 고무기술에 적합하도록 광범위하게 설계되어 진다. 지난 20여년 동안에 중요한 2 가지 발전이 있었는데 그것은 근본적으로 새로운 사실을 이끌었다. 즉 液狀고무의 사용기술과 熱可塑性彈性體의 발전이다.

液狀고무 技術은 polyurethane의 발달로 유래된다. Polyurethane (PU)은 1930년에 Du pont사의 Nylon특허를 우회하고자 PU 섬유를 처음 만들었고 제2차 세계대전 중에는 固形 Vulkollan

고무(PU)를, 곧 이어 硬質 및 軟質의 PU foam 을 만들었다. 지금은 자동차 부품, 인쇄물 등에 적용되며 그 제조기술은 전통적인 고무제품 제조방법보다 다소 다른 방법이다.

1960년에 플라스틱과 같은 공정(加黃工程이 없는 방법)으로 제조할 수 있는 탄성체의 개발에 관심이 증가되자 고무와 같이 탄력성이 있고室温에서는 架橋結合된 것과 같은 성질을 가지지만 온도가 높아지면 流動性을 나타내는 “열가 소성 플라스틱”이라는 물질을 생산하게 된 것이다. 이 높은 가소성을 가진 PVC는 polymer chain이 첨가된 가소제의 분자들과 水素結合으로 연결되어 지는데 이것이 열가소성 탄성체의 선구라고 생각된다.

1960년 Du pont社는 사슬이 加熱形 이온결합으로 가교결합되는 이온性共重合體(ionomer)를 소개하였고 이와 비슷한 과정이 몇몇 PU나 카르복실화 디엔고무의 가황 중에도 나타난다. 더욱 흥미있는 것은 Block共重合體이다. 이것은 실온에서 고무성질이 없는 segment (P.St.) 사이에 고무성질이 있는 segment (polybutadiene)를 block 공중합시키면 실온에서는 딱딱한 segment로 연유하여 가교결합된 것처럼 나타나지만 그 segment의 유리轉移溫度(Tg) 이상(또는 segment가 結晶性이라면 結晶溶融點 이상)으로 가열하면 전형적인 열가소성 플라스틱과 같은 방식으로 가공되는 “熱可塑性彈性體”가 된다.

6. 고무의 未來

고무化學의 주요 發展은 지난 1世紀 中에서도 數十年間에서만 일어났고 고무 化學의 未來는

확실히 挑戰될 것이겠고 어쩌면 지금과 다른 方向으로 轉換될지도 모른다.

20世紀에 있어서 고무工業의 큰 성장은 自動車工業과 石油工業의 成長에 불가분의 연관이 있다고 본다.

21世紀부터는 石油工業이 쇠퇴할 것이고 연료, 합성고무용 原料 등이 石油工業 以外에서 얻어질 수도 있을 것이며 또 고무工場에서 사용되고 있는 몇몇 配合劑(化學藥品)中에서 유독성 위험물질이 발견된 것과도 관계가 있겠다. 고무化學者는 그러한 藥品의 사용을 制限하고자 할 것이며 現 製品 生產方式의 代案을 願할것이며 또 放射線 加黃法 등으로서 添加劑의 사용을 배제하기를 願할 것이며 또 block共重合體와 같은 열가소성탄성체의 사용을 더 많이 요구할 것이기 때문이다.

참 고 문 헌

1) Törnqvist, E. G. M., *Chapter 2 of Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 1.* (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1968).

2) Schidrowitz, P. and Dawson, T. R., *History of the Rubber Industry.* Published for the Institution of the Rubber Industry by W. Heffer & Sons, Cambridge (1952).

3) Pickles, S. S., *Trans. Inst. Rubber Ind.* 27, 148 (1951) (Text of the 6th Institution of the Rubber Industry Foundation Lecture entitled “The Chemical Constitution of the Rubber Molecule”)